

04

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 755 899 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.1997 Patentblatt 1997/05

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 33/193**, H01M 2/16

(21) Anmeldenummer: 96108372.2

(22) Anmeldetag: 25.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT LU NL

(30) Priorität: 26.07.1995 DE 19527278

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- Türk, Günter, Dr.
63457 Hanau (DE)
- Schmidt, Gerold
63517 Rodenbach (DE)
- Siray, Mustafa, Dr.
53127 Bonn (DE)
- Meier, Karl
53347 Alfter (DE)

(54) **Fällungskieselsäure**

(57) Fällungskieselsäure mit den folgend physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m ² /g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | ≥ 275 g/100 g |
| | ASTM D 2414 | |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C): | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE- Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 µm | | ≤ 10,0 Gew.-% |
| > 150 µm | | ≤ 0,01 Gew.-% |
| > 250 µm | | ≤ 0,01 Gew.-% |
| Chloridgehalt | | ≤ 100 ppm |

wird hergestellt, indem man in einem Fällbehälter Wasser vorlegt, Wasserglas hinzugibt, bis eine Alkalizahl von 5 - 15 erreicht ist, danach weiteres Wasserglas und Schwefelsäure gleichzeitig hinzugibt, die Fällungskieselsäuresuspension mit Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 8,5 ansäuert, die Zugabe der Schwefelsäure unter Rühren unterbricht, danach weiter bis pH = 4 mit konzentrierter Schwefelsäure ansäuert, danach Fällungskieselsäure, deren Feststoffgehalt in der Suspension ca. 88 g/l aufweist, abtrennt, wäscht, den erhaltenen Filterkuchen verflüssigt, mittels eines Sprühtrockners trocknet und vermahlt.

Die Fällungskieselsäure kann zur Herstellung von Batterieseparatoren eingesetzt werden.

EP 0 755 899 A2

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Fällungskieselsäure, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Batterieseparatoren.

Es ist bekannt, Fällungskieselsäuren für die Herstellung von mikroporösen Polyäthylen-Batterieseparatoren zu verwenden (US-PS 3,351,495, US-PS 4,024,323, US-PS 4,681,750). Bei den bekannten Kieselsäuren handelt es sich um normal-strukturierte Fällungskieselsäuren, deren Verarbeitung zu Batterieseparatorfolien nach einer gebräuchlichen Standardrezeptur im Compoundier- und Extrusionsverhalten erfolgt.

Aufgabe und Zielsetzung der Erfindung ist die Entwicklung einer hochstrukturierten Kieselsäure mit guter Strukturstabilität und niedriger BET-Oberfläche, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von hochporösen Polyäthylen-Kieselsäure-Separatoren mit einer Gesamtporosität von $\geq 64\%$, mit einem Aschegehalt von $\geq 68\%$ Gew.%, beides bei 12 - 14 % Restölgehalt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m ² /g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | ≥ 275 g/100 g |
| | ASTM D 2414 | |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C): | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 µm | | $\leq 10,0$ Gew.-% |
| > 150 µm | | $\leq 0,1$ Gew.-% |
| > 250 µm | | $\leq 0,01$ Gew.-% |

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m ² /g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | ≥ 275 g/100 g |
| | ASTM D 2414 | |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C): | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 µm | | $\leq 10,0$ Gew.-% |
| > 150 µm | | $\leq 0,1$ Gew.-% |
| > 250 µm | | $\leq 0,01$ Gew.-% |

in dem man in einem Fällbehälter unter Rühren heißes Wasser von 90 - 91 °C vorlegt, handelsübliches Wasserglas mit einem Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,34 : 1$ ($\text{SiO}_2 = 26,8$ Gew.%; $\text{Na}_2\text{O} = 8,0$ Gew.%) solange hinzugibt, bis eine bestimmte Alkalizahl (die Alkalizahl ist der Verbrauch an 1n HCl in Milliliter, der für die Neutralisation von 100 ml der Vorlagelösung bei der Verwendung von Phenolphthalein als Indikator benötigt wird) erreicht ist, danach unter Konstanthalten der Temperatur während der gesamten Fälldauer von 90 Minuten weiteres Wasserglas derselben Spezifikation und Schwefel-

säure gleichzeitig an zwei voneinander getrennten Stellen derart hinzu gibt, daß die vorgesehene Alkalizahl eingehalten wird; danach die Fällungskieselsäuresuspension mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 8,5 innerhalb von ca. 20 Minuten ansäuert, die Zugabe der Schwefelsäure unter Rühren und bei 90 - 91 °C dreißig Minuten lang die Fällung unterbricht, danach weiter bis pH = 4 mit konzentrierter Schwefelsäure ansäuert, danach die Fällungskieselsäure, deren Feststoffgehalt in der Suspension ca. 88 g/l aufweist, mittels einer Kammerfilterpresse abtrennt, wäscht, den erhaltenen Filterkuchen mittels Wasser und mechanischer Scherkräfte verflüssigt, mittels einer Pendelmühle vermahlt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man während der Fällung eine konstante Alkalizahl im Bereich von 5 - 15, vorzugsweise von 7 einstellt.

In einer besonderen Ausführungsform wird die Sprühtrocknung der Kieselsäure mit einem Feststoffgehalt der zu versprühenden Kieselsäurespeise von 16 - 20 %, vorzugsweise von 18 %, einer Zentrifugalzerstäuberzahl von 10.000 - 12.000 Upm. und Eintrittstemperaturen der Heizgase von 700 - 750 °C sowie Austrittstemperaturen von 90 - 120 °C durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann an Stelle der Pendelmühle eine Querstrommühle zur Vermahlung verwendet werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Auswaschen des mittels einer Filterpresse abgetrennten Filterkuchen mit chloridarmen Wasser (mit ≤ 20 ppm Chlorid), vorzugsweise mit Deionat oder Kondensat, bis sich im vermahlenden Endprodukt ein Chloridgehalt von ≤ 100 ppm Chlorid einstellt, durchgeführt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann ein Spinflashtrockner anstelle des Sprühtrockners eingesetzt werden. Dabei kann gegebenenfalls auf eine Vermahlung der Kieselsäure verzichtet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m ² /g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | ≥ 275 g/100 g |
| | ASTM D 2414 | |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C): | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 μ m | | $\leq 10,0$ Gew.-% |
| > 150 μ m | | $\leq 0,1$ Gew.-% |
| > 250 μ m | | $\leq 0,01$ Gew.-% |

in Polyäthylen-Kieselsäure-Batterieseparatoren für Industriebatterien auf Blei-Säure-Basis, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine Gesamtporosität von ≥ 64 %, einen spezifischen Durchgangswiderstand nach 24-stündiger Tränkung in 37 %iger Batteriesäure von $< 0,60$ m Ohm \cdot inch²/mil und einen Aschegehalt von ≥ 68 Gew.-% bei einem Restölgehalt von 12 - 14 aufweisen.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann weiterhin in Kieselsäure-Batterieseparatoren für Starterbatterien auf Blei-Säure-Basis mit einem Kieselsäure-Polyethylen-Verhältnis von 2,5 : 1 - 3,5 : 1 eingesetzt werden, wobei die 8 bis 10 mil-Separatoren einen spezifischen Durchgangswiderstand von $\leq 0,60$ Ohm \cdot inch²/mil bei einer Restölzahl von 12 - 14 % aufweisen können.

Die mikroporösen Trennelementen für Batterien können durch intensives Vermischen von Polyäthylen mit hohem Molekulargewicht, der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure, Prozeßflüssigkeit und Stabilisatoren, Weiterverarbeitung der Pulvermischung durch Extrusion zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,2 bis 0,7 mm und durch Extraktion der Prozeßflüssigkeit hergestellt werden.

Die Herstellung der hochporösen Batterieseparatorenfolien unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren kann nach bekannten Methoden wie zum Beispiel gemäß

US-PS 3,351,495, US-PS 4,237,083 oder DE-AS 1,496,123 erfolgen.

Bevorzugt kann wie folgt vorgegangen werden:

Eine Richtrezeptur, bestehend aus:

5,4 - 7,7 Gew.-% hochmolekulares Polyäthylen

| | |
|-------------|---------------------------|
| 0,1 - 0,2 | Gew.% Rußmasterbatch |
| 0,1 - 0,3 | Gew.% Stabilisator |
| 26,1 - 27,8 | Gew.% Fällungskieselsäure |
| 66,2 - 67,9 | Gew.% Mineralöl |

wird durch intensives Vermischen der einzelnen Komponenten in einem Schnellmischer in eine pulverförmige Mischung überführt. Die Weiterverarbeitung der Mischung erfolgt auf einem Zweischneckenextruder bei Temperaturen zwischen 190 und 200 °C. Die Formgebung der Separatorenfolie erfolgt mit einer Breitschlitzdüse und einem nachgeschalteten Kalandrier. Die Folienstärke liegt bei 0,2 bis 0,7 mm.

An den Vorgang der Extrusion und Kalandrierung schließt sich eine Extraktion an. Dazu wird das Mineralöl durch Extraktion mit n-Hexan weitgehend entfernt. Anschließend wird das aufgesaugte n-Hexan durch Trocknung bei Raumtemperatur entfernt. Wichtiger Gesichtspunkt bei der Beurteilung einer Kieselsäure ist ihr Verhalten bei ihrer Verarbeitung (Torquewerte und Schmelzendrucke).

Beurteilt werden weiterhin die Saugfähigkeit der Kieselsäure und Rieselfähigkeit der Mischung bei ihrer Herstellung. Beim Dosieren und bei der Extrusion der Mischung wird das Drehmoment an der Extruderwelle (torque) und der Schmelzendruck vor der Düse beurteilt.

Die Drehmomentmessung beruht auf der Stromaufnahme des Antriebsmotors und wird in Prozent der maximal zulässigen Stromaufnahme angegeben. Der Schmelzendruck in bar wird mit einer Druckmeßdose, deren Fühler vor der Zylinderwand in die Schmelze eintaucht, gemessen. Diese Meßstelle befindet sich zwischen Schneckenende und Düsenanfang.

Die Separatorenfolien werden wie folgt geprüft:

Beispiele

Es werden die folgenden Prüfmethode angewandt:

Ölextraktion der extrudierten Folie (Blacksheet) Restölgehalt 12 - 14

A)

Durch die Extraktion von Batterieseparatoren-Folien (Blacksheet) wird das Öl in ein Lösungsmittel überführt. Diese öltreduzierte Folie wird dann "Greysheet" bezeichnet und entspricht dem Endprodukt des Separatorherstellprozesses.

B) Prüfziel:

1. Einen möglichst gleichbleibenden Restölgehalt von 12 - 14% in der Folie (Greysheet) erzielen.
2. Herstellen einer Folie zu weiteren anwendungstechnischen Prüfungen.
3. Die Schrumpfung aufgrund der Extraktion bestimmen.

C) Probenvorbereitung:

1.1 Eine bestimmte Anzahl von Proben (min. 10) werden von der Batterieseparatorenfolienrolle (Blacksheet) abgeschnitten (Schere oder Messer).

1.2 Die Folienabschnitte werden auf ein bestimmtes Maß mittels Papierhebelschere zurechtgeschnitten.

1.3 Maße:

MD = 180 mm MD = Maschinen-Laufrichtung
CMD = 150 mm CMD = quer zur Maschinen-Laufrichtung

D) Durchführung:

Die Extraktion des Öls aus der Folie erfolgt mittels n-Hexan in 3 Stufen.

1.1 Alle Proben (Blacksheet) wiegen.
Genauigkeit: ± 0.01 gr

1.2 Die Proben einzeln in das Lösungsmittelbad legen.

1.3 Verweilzeit im Lösungsmittelbad

a) 5-10 mil* Folien:
je 1 mal 2 Min pro Lösungsmittelbad

b) 22 mil* Folien:
je 1 mal 5 Min pro Lösungsmittelbad

1.4 Abtrocknungszeit

Folien 15 Minuten bei laufender Lüftung im Abzug abtrocknen lassen.

1.5 Alle Proben (Greysheet) wiegen.

Genauigkeit: ± 0.01 gr

Bestimmung des elektrischen Durchgangswiderstandes von extrudierten Folien (Greysheet)

A)

Eine Folienprobe wird in einem Säurebad auf den elektrischen Widerstand untersucht.

B) Prüfziel:

Eine definierte Aussage zum Durchgangswiderstand der Separatorenfolie ist als Flächenwiderstand bezogen auf die Foliendicke zu ermitteln.

Einheit: mOhm x inch²/mil.

C) Geräte:

1.1 Battery-Tester Model 9100-2 Low Resistance Test System
Hersteller: Palico Instrument Laboratories U.S.A.

1.2 Wasserbad / temperierbar.

D) Probenvorbereitung:

Eine bestimmte Anzahl von Proben (min. 3) werden sequentiell der Prüfung unterzogen.

E) Durchführung:

1.1 An den vorbereiteten Proben werden die Foliendicken ermittelt.
Genauigkeit ± 0.01 mm.

1.2 Die Proben werden in Batteriesäure gelagert.

1.3 Nach der 20 minütigen Lagerung in Batteriesäure werden die Proben einzeln in die vorgesehene Vorrichtung des Batterie-Testers eingeführt.

1.4 Der Meßvorgang wird, wie in der Bedienungsanleitung des Batterie-Testers vermerkt, gestartet und die jeweiligen Meßdaten werden festgehalten.

1.5 Mit den ermittelten Werten wird ein arithmetischer Mittelwert gebildet.

1.6 Die gemessenen Proben werden erneut in Batteriesäure gelagert.

1.7 Nach der 24 stündigen Lagerung in Batteriesäure werden die Proben einzeln in die entsprechende Vorrichtung des Batterie-Testers eingeführt.

1.8 Der Meßvorgang wird wie in der Bedienungsanleitung des Batterie-Testers vermerkt, gestartet und die

* 1 mil = 0,0254 mm

jeweiligen Meßdaten werden festgehalten.

1.9 Mit den ermittelten Werten wird ein arithmetischer Mittelwert gebildet.

F) Messauswertung

1.1 "Durchgangswiderstand".

Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von extrudierten Folien (Greysheet) auf Zugfestigkeit und Bruchdehnung

A)

Eine Folienprobe wird bis zum Reißen gedehnt. Dabei wird die Dehngeschwindigkeit konstant gehalten. Die Dehnung und die aufgewendete Dehnkraft werden gemessen.

B) Prüfziel:

Eine definierte Aussage über die Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Separatorenfolie ist zu ermitteln.

C) Geräte:

1.1 Universalprüfmaschine Typ TZM 771, 20kN
Hersteller: Otto Wolpert Werke GmbH

1.2 Zubehör: Pneumatikspannkopf für dünne Folien
Hersteller: Otto Wolpert Werke GmbH

1.3 Zubehör: Kraftaufnehmer 500 N
Hersteller: Otto Wolpert Werke GmbH

1.4 Folien-Rollenschneidmaschine

D) Probenvorbereitung:

Eine bestimmte Anzahl von Proben (min. 2) werden sequentiell der Prüfung unterzogen.

E) Durchführung:

1.1 Aus den Proben werden je 4 Streifen (quer zur Extrusionsrichtung CMD) auf das Maß 100 (CMD) x 25 (MD) mm geschnitten.

1.2 Die Foliendicke der Streifen wird ermittelt, Genauigkeit ± 0.01 mm.

1.3 Die Universalprüfmaschine wird entsprechend der Bedienungsanleitung eingerichtet.

1.4 Der einzelne Prüfstreifen wird in die Pneumatikspannköpfe der Universalprüfmaschine eingespannt, so daß ein Abstand zwischen den Spannköpfen von 50 mm gegeben ist. Die Einspanntiefe der Streifen beträgt je Spannkopf 25 mm.

1.5 Der Kraftaufnehmer wird entsprechend der Bedienungsanleitung auf Null abgeglichen.
Messbereich 0-50 N.

1.6 Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 500 mm/min.

1.7 Der Messvorgang wird gestartet.

1.8 Mit den ermittelten Werten wird ein arithmetischer Mittelwert gebildet.

F) Messauswertung

1.1 "Zugfestigkeit":

Kraftaufnahme in N / Fläche in mm² (Prüfstreifenbreite Prüfstreifendicke) = Zugfestigkeit in N/mm²

1.2 "Bruchdehnung":

Gesamte Länge der Probe nach dem Reißen bezogen auf die Anfangslänge zwischen den Einspannvorrichtungen multipliziert mit 100% ergibt die Bruchdehnung.

Ölextraktion der extrudierten Folie (Blacksheet) Restölgehalt <0.5 % / "Nullextraktion"

A)

Durch die Extraktion von Batterieseparatoren-Folien (Blacksheet) wird das Öl in ein Lösungsmittel überführt. Diese annähernd ölfreie Folie wird dann weiteren Prüfungstests unterzogen.

B) Verfahrensziel:

1. Einen möglichst gleichbleibenden Restölgehalt von 12-14% in der Folie (Greysheet) erzielen.
2. Herstellen von Folien zu weiteren anwendungstechnischen Prüfungen.
3. Die Schrumpfung aufgrund der Extraktion bestimmen.

C) Probenvorbereitung:

1.1 Eine bestimmte Anzahl von Proben (min. 10) werden von der Batterieseparatorenrollenrolle (Blacksheet) abgeschnitten (Schere oder Messer).

1.2 Die Folienabschnitte werden auf ein bestimmtes Maß mittels Papierhebelschere zurecht geschnitten.

1.3 Maße:

MD = 180 mm MD = Maschinen-Laufrichtung
CMD = 150 mm CMD = quer zur Maschinen-Laufrichtung

D) Durchführung:

Die Extraktion des Öls aus der Folie erfolgt in 3 Stufen (3 Edelstahl Behälter a 10 l), wobei n-Hexan als Extraktionsmittel verwendet wird.

1.1 Alle Proben (Blacksheet) wiegen.
Genauigkeit: ± 0.01 gr.

1.2 Die Proben einzeln in das Lösungsmittelbad legen.

1.3 Verweilzeit im Lösungsmittelbad

a) 5-10 mil* Folien:
je 1 mal 2 Minuten pro Lösungsmittelbad.

b) 22 mil* Folien:
je 1 mal 5 Minuten pro Lösungsmittelbad.

1.4 Die Proben wie unter 1.3 beschreiben in der 4. Stufe nochmal extrahieren, jedoch mit reinem, ölfreiem n-Hexan; d.h. das Lösungsmittel soll ölrückstandsfrei sein.

1.5 Abtrocknungszeit:
Folien 15 Minuten bei laufender Lüftung im Abzug abtrocknen lassen.

1.6 Alle Proben (Greysheet) wiegen.
Genauigkeit: ± 0.01 gr.

* 1 mil = 0,0254 mm

*Porenvolumen***A. Prüfziel**

Es wird das offene Porenvolumen in Relation zum Gesamtvolumen bestimmt.

B.

Das Porenvolumen ist bedeutsam für das elektrische Verhalten in der Batterie und das Volumen des verdrängten Elektrolyten.

C. Geräte

1.1 Waage mit Draht und Haken

1.2 1-l-Becher

1.3 Vakuumdesiccator

1.4 Vakuumpumpe

1.5 Papiermesser

1.6 Aerosol OT (Cyanamid)

Wäßrige Lösung mit einer Konzentration von 0,1 %

D. Proben

1.1 Schneide 3 Separatorproben in der Größe von 3,0" x 4,0" (76 mm x 102 mm).

1.2 Wiege jede Probe mit einer Genauigkeit von 0,01 g (Trockengewicht).

E. Verfahren

1.1 Lege die Proben in den 1-l-Becher und bedecke sie vollständig mit 0,1 % Aerosol OT.

1.2 Lege die Proben in den Vakuumdesiccator und evakuere mit der Vakuumpumpe.

1.3 Hänge die Proben nach 4 Stunden an die Waage und bestimme das Gewicht der in Wasser getauchten Proben (Tauchgewicht).

1.4 Trockne die Proben durch Abwischen mit einem Tuch.

1.5 Wiege die Proben an der Luft (Feuchtgewicht)

F. Berechnung

$$\text{Porenvolumen} = \frac{(\text{Feuchtgewicht} - \text{Trockengewicht}) \times 100}{\text{Feuchtgewicht} - \text{Tauchgewicht}}$$

*Bestimmung des Aschegehaltes von kieselsäurehaltigen Polyäthylen-Batterieseparatoren***A. Erforderliche Geräte**

1.1 Analysenwaage, Wägegenauigkeit 0,1 mg

1.2 Exsikkator

1.3 Muffelofen: 950 ± 10 °C

1.4 Tiegel: entweder Porzellantiegel Typ A1 mit Deckel, welcher ein Loch mit 2 mm Ø haben sollte;

oder Quarztiegel mit Deckel, Typ QGT, Bad Harzburg, nach Hr. Dr. Rademacher, Abmessungen: Ø 27 mm, Höhe 47 mm

B. Durchführung

1.1 Bestimmung der flüchtigen Bestandteile

Ca. 1 g einer bei 105 °C, 1 h vorgetrockneten Kunststoff-Präparation werden auf ± 0,0001 g Genauigkeit in den mit Deckel versehenen Quarztiegel eingewogen (E): Der mit Deckel verschlossene Tiegel wird zum Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile 7,0 min in einen auf 950 ± 10 °C temperierten Muffelofen gestellt. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wird der Tiegel mit Deckel ausgewogen (A).

1.2 Bestimmung des Aschegehaltes

Der offene Tiegel und der Deckel werden anschließend bis zur Gewichtskonstanz (1 - 1,5 h) bei 950 °C, unter Luft weitergeglüht. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wird der Tiegel mit Deckel ausgewogen (A₁).

1.3 Berechnung

1.3.1 Flüchtige Bestandteile:

$$\frac{(1 - A)}{E} \times 100 [\%]$$

1.3.2 Aschegehalt:

$$\frac{A}{E} \times 100 [\%]$$

1.3.3 Kieselsäuregehalt:

$$\frac{A - A_1}{E} \times 100 [\%]$$

E = Einwaage Konzentrat nach dem Vortrocknen [g]

A = Auswaage nach Bestimmung der flüchtigen Bestandteile (2.1) [g]

A₁ = Auswaage nach Bestimmung der Asche (2.2) [g]

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Das Handelsprodukt HiSil®SBG der US-Firma Pittsburgh Plate Glass Company, Pittsburgh, USA, wird gemäß der Lehre der US-PS 4,681,750 hergestellt. Die physik.-chem. Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2 (gemäß Erfindung)

In einem 75 m³ großen Holztank wird eine Vorlage bereitet, wozu 1.698 kg Natriumsilikatlösung (8,90 Gew.% Na₂O; 27,73 Gew.% SiO₂; mit Modul SiO₂: Na₂O = 3,22) und 56,6 m³ heißes Wasser gemischt und auf 90 °C eingestellt werden. Die Alkalizahl der Vorlage (Verbrauch von 1n HCl pro 100 ml Vorlagelösung gegen Phenolphthalein) liegt bei 7,0.

Während der folgenden 90 Minuten werden gleichzeitig unter Konstanthalten der Alkalizahl von 7 und einer Temperatur von 90 - 91 °C 21.140 kg Natriumsilikatlösung (57 °C, 8,90 Gew.% Na₂O und 27,73 Gew.% SiO₂ mit Modul SiO₂: Na₂O = 3,22) sowie 2.851 kg an 94 %iger Schwefelsäure in die Vorlage unter Rühren einfließen gelassen.

Anschließend wird die Zufuhr an Natriumsilikatlösung gestoppt und die Zufuhr der 94 %igen Schwefelsäure derart fortgeführt, daß sich nach ca. 25 Minuten ein pH-Wert der Fällungssuspension von 8,5 einstellt.

Danach schließt sich eine 30 minütige Unterbrechungsphase bei pH = 8,5 an, während derer weder Säure noch Wasserglaslösung in die Fällungssuspension einfließen.

Schließlich wird mit 94 %iger Schwefelsäure deren Zufuhr derartig fortgesetzt, daß sich nach ca. 10 Minuten ein pH-Wert der Fällungssuspension um ca. 4,0 einstellt. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt bei 88 g SiO₂/ltr.

Diese Fällungskieselsäuresuspension wird mit 45.920 Liter Wasser verdünnt, danach einer Kammer-Filterpresse

zur Abtrennung der Kieselsäure zugeführt und anschließend mit chloridarmem Wasser gewaschen.

Nach dem Waschprozeß wird der Filterkuchen, dessen Feststoffgehalt bei ca. 20 Gew.% liegt, mittels mechanischer Scherkräfte unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure verflüssigt. Dabei wird solange Schwefelsäure zuge-
 5 setzt, bis der pH-Wert der Kieselsäuresuspension bei ca. 3,7 bis 4,0 liegt.

Diese Kieselsäuresuspension wird anschließend einem Sprühtrockner, der mit einer schnell rotierenden "Atomizer-
 Scheibe" ausgerüstet ist, zwecks Zerstäubung zugeführt. Es werden ca. 9,0 m³ der Suspension pro Stunde zerstäubt
 und sprühgetrocknet. Die Drehzahl der Scheibe liegt bei 10.000 Upm. Es werden ca. 1,8 t (9 m³ · 20 Gew.% = 1,8 t
 SiO₂) Kieselsäure pro Stunde erhalten. Die Beheizung des Sprühtrockners erfolgt mittels Erdgas. Die Eintrittstempla-
 10 tur der Heizgase liegt bei 700 bis 750 °C, die Temperatur der austretenden Gase bei 113 bis 118 °C. Die mittlere Ver-
 weilzeit eines Kieselsäurepartikels im Heizgasstrom beträgt ca. 9 bis 10 Sekunden. Die sprühgetrocknete
 Fällungskieselsäure wird durch einen Filter vom Heizgasstrom abgetrennt. Sie wird mit einer Pendelmühle vermahlen.
 Es wird eine Kieselsäure erhalten, deren physikalisch-chemischen Daten in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Beispiel 3 (gemäß Erfindung)

15 Die Herstellung der Kieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 2. Einzige Die Vermahlung erfolgt auf einer Querstrom-
 mühle UP 1000 von der Firma ALPINE, Augsburg. Die physikalisch-chemischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind
 in Tabelle 1 aufgeführt.

20 Beispiel 4 (gemäß Erfindung)

Die Herstellung der Kieselsäure erfolgt bis zur Auswaschung des Kammerfilterkuchen gemäß Beispiel 2. Danach
 schließt sich eine Spinfashtrocknung an. Die physikalischchemischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Bestimmung der Parameter erfolgt mit folgenden Meßmethoden:

- 25 1.) BET-Oberfläche: DIN 66 131
- 2.) DBP-Absorption: DIN 53 601 / ASTM D 2414
- 30 3.) Trocknungsverlust: DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21
- 4.) Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: DEGUSSA-Hausmethode, wie nachfolgend beschrieben
- 5.) Chloridgehalt: Chemisch-analytisch.

35 *Bestimmung des Siebrückstandes mit dem ALPINE-Luftstrahlsieb*

Zur Bestimmung des Siebrückstandes wird die Fällungskieselsäure durch ein 500 µm Sieb abgesiebt, um eventuell
 vorhandene Entlüftungsknoten zu entfernen. Dann werden 10 g des gesiebten Materials auf ein bestimmtes Luftstrahl-
 40 sieb gegeben und bei einem Unterdruck von 200 mm Wassersäule abgesiebt.

Tabelle 1

| Physikalisch-chemische Daten von Fällungskieselsäuren (Beispiele Nr. 1 - 4) | | | | |
|---|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Beispiel Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fällungskieselsäure: Bezeichnung/Parameterwahl | Handelsprodukt HiSil®SBG | Erfindungsgemäße Kieselsäure | Erfindungsgemäße Kieselsäure | Erfindungsgemäße Kieselsäure |
| BET-Oberfläche (m ² /g) | 155 | 121 | 116 | 128 |
| DBP-Absorption (g/100 g) (wasserfrei) | 226 | 285 | 278 | 275 |
| Trocknungsverlust (Gew.-%) (2 h/105 °C) | 5,6 | 4,6 | 5,5 | 4,2 |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb (Gew.-%) | | | | |
| > 63 µm | 0,23 | 1,0 | < 0,4 | 8,4 |
| > 150 µm | < 0,01 | 0,01 | n.b. | n.b. |
| > 250 µm | < 0,01 | < 0,01 | n.b. | 0,02 |
| Chloridgehalt (ppm) | 176 | 68 | 158 | 270 |

Fällungskieselsäurepartikel, die sich am Acrylglasdeckel des Siebgerätes absetzen, werden durch einige Schläge auf den Knopf des Siebdeckels abgeklopft. Die Siebung ist beendet, wenn der Rückstand konstant bleibt, was meistens am rieselfähigen Aussehen zu erkennen ist. Zur Sicherheit siebt man dann noch eine Minute. Im allgemeinen dauert der Siebvorgang fünf Minuten. Bei Materialien, die nur Kornanteile von < 500 µm enthalten, wird die Probe vorher nicht abgesiebt, sondern direkt auf das Luftstrahlsieb gegeben.

Bei eventuell sich bildenden Agglomeraten wird der Siebvorgang kurz unterbrochen und die Agglomerate werden mit einem Pinsel unter leichtem Druck zerstört. Nach der Siebung wird der Siebrückstand vorsichtig von dem Luftstrahlsieb geklopft und zurückgewogen.

Berechnung: Der Siebrückstand wird in Gewichtsprozenten in Verbindung mit der Maschenweite des Siebes angegeben.

Geräte: ALPINE-Luftstrahlsieb, Labortyp S 200, mit Siebgewebe nach DIN 4188.

Bestimmung des Chloridgehaltes in gefällten Kieselsäuren

Durchführung:

Von Kieselsäureproben, die ca. 100 ppm Chlorid enthalten, werden 1 - 3 g genau eingewogen und in einem 150 ml-Becherglas mit 25 ml destillierten Wassers und 25 ml einer 5 N Natriumhydroxid-Lösung verrührt. Die Suspension wird auf einer Heizplatte so lange erhitzt, bis sie eine klare Lösung ergibt. Die Lösung wird im Wasserbad gekühlt und mit 25 ml 50 %iger Salpetersäure versetzt. Die Zugabe der Salpetersäure erfolgt in einem Guß unter Rühren. Nach dem erneuten Abkühlen der Lösung wird etwas Azeton zugegeben.

Danach wird die Titration mit 0,05 N Silbernitratlösung ausgeführt.

Für jede Bestimmungsreihe wird eine Blindwerttitration durchgeführt, wobei der Blindwert vom Wert der Probenbestimmung abgezogen wird. Dazu ist es erforderlich, daß dieselben Reagentien benutzt werden, die auch für die Chloridbestimmung der Einzelproben zum Einsatz kommen.

Die erste Ableitung der Titrationskurve wird aufgezeichnet. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die Kurve ein deutliches Maximum durchläuft. Laut Differentialkurve entspricht ein 1 cm-Abschnitt dem Verbrauch von 0,1 ml der 0,05 N Silbernitratlösung.

Berechnung:

1 cm entspricht 0,1 ml an AgNO₃-Lösung

V = Verbrauch in ml (Strecke A - Blindwert)

E = Probeneinwaage in Gramm

5 N = Normalität der Silbernitrat-Lösung

F = Faktor für Silbernitrat-Lösung

$$10 \quad \text{ppm Cl}^- = \frac{V \times 35,5 \times N \times 100 \times F \times 10.000}{1000 \cdot E}$$

Lösungen, Reagentien und Geräte:

| | | |
|----|-----------------------------------|---|
| | Silbernitratlösung; | 0,05 N |
| 15 | Salpetersäure; | 50 %ig |
| | NaOH-Lösung; | 5 N |
| | Azeton Salzsäurelösung; | 0,01 N (für Eichung der Silbernitratlösung) |
| | Titratort TTT 60 | (Hersteller: Fa. Radiometer) |
| | Digital-pH-Meter PHM 63 | (Hersteller: Fa. Radiometer) |
| 20 | Automatische Bürette ABU 12 | (Hersteller: Fa. Radiometer) |
| | ml 2,5 ml Bürette Recorder REC 61 | (Hersteller: Fa. Radiometer) |
| | Selektive Chloridelektrode | (Hersteller: Fa. Radiometer) |
| | Bezugselektrode Magnetprüher | (Hersteller: Fa. Radiometer) |

25 In den Beispielen 5 - 19 werden die gemäß Beispielen 1 - 4 erhaltenen Fällungskieselsäuren in Separatorfolien geprüft.

Beispiel 5

30 750 g Kieselsäure gemäß Beispiel 1 werden in einem Fluidmischer (Typ FM 10 C der Firma Thyssen Henschel, Kassel, BRD) mit 222 g Hostalen GUR 4150 (ultrahochmolekulare Polyäthylentypen hoher Dichte der Firma HOECHST AG, Frankfurt a.M.) mit 2,4 g Antioxydant Topanol® O (Firma ICI, England; butyliertes Hydroxytoluol), sowie mit 4,8 g Farbrußbatch COLCOLOR® E50/G (Firma Degussa AG., Frankfurt/Main). 50 % Pigmentrußanteil PRINTEX® G in Polyäthylen niedriger Dichte bei einer Drehzahl von 700 Upm vermischt und dann mit einer Menge von 1655 g Gravex-
 35 Mineralöl 942 (Firma Shell) mit Hilfe einer Zahnradpumpe und einer Einstoffdüse besprüht. Hierdurch entsteht ein rieselfähiges und kontinuierlich dosierbares Pulver, das mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders (Typ ZSK 30 M 9/2 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart) mit heizbarer Flachfoliendüse von 220 mm Breite (Firma Göttfert Prüfmaschinen GmbH, Buchen) sowie mit Hilfe eines Dreiwalzenkalenders (Typ Polyfol 150 3 S der Firma Ruth Schwabenthan, Berlin) zu einer Folie von etwa 0,550 - 0,600 mm Dicke verarbeitet wird. Bei einer Schneckendrehzahl von 105 Upm wird ein
 40 Temperaturprofil zwischen Einzugszone des Extruders und Düse von 150 bis 200 °C gewählt. Die zwischen Extruder und Düse gemessene Schmelzentemperatur stellt sich dabei auf 196 °C ein. Am Doppelschneckenextruder lassen sich der Schmelzdruck in bar und das Drehmoment der Schnecken in % des maximal zulässigen Drehmoments als Maß für das Verarbeitungsverhalten der Mischung während der Extrusion ablesen. Aus der derart hergestellten Folie wird das Mineralöl anschließend mit Hilfe von Hexan weitgehend extrahiert, so daß eine mikroporöse Separatorfolie ent-
 45 steht.

Die Messung des elektrischen Durchgangswiderstandes, der mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung, der Gesamtporosität und des Aschegehaltes der von bis auf 12 - 14 % Restölgehalt extrahierten Folien wird nach Maßgabe der oben beschriebenen Methoden durchgeführt. Die an der gemäß Beispiel 5 hergestellten Folien ermittelten Meßwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese Werte bilden die Bezugswerte für die Beispiele 6 - 8, in denen erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 2 zum Einsatz gelangt.

Beispiel 6

Verfahrensweise gemäß Beispiel 5, wobei die Fällungskieselsäure durch die erfindungsgemäße Kieselsäure nach
 55 Beispiel 2 ersetzt wird. Die Folienaten finden sich in Tabelle 2.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wird gemäß Beispiel 6 verfahren, wobei die Anwendung einer Prozeßölmengen von 1700 g statt

1655 g erfolgt. Die Foliendaten finden sich in Tabelle 2.

Beispiel 8

In diesem Beispiel wird gemäß Beispiel 6 verfahren. Einzige Ausnahme ist die Anwendung einer Prozeßölmenge von 1900 g statt 1655 g. Die Foliendaten finden sich in Tabelle 2.

Beispiel 9

Es werden Separatormischungen mit einem Kieselsäure : Polymer-Verhältnis von 4:1 hergestellt, extrudiert und charakterisiert. Es wird gemäß Beispiel 5 gearbeitet. Es werden jedoch nur 188 g des in Beispiel 5 verwendeten Polymeres eingesetzt (statt 222 g). Außerdem wird, abweichend von Beispiel 5, eine Oelmenge von 1700 g statt 1655 g verwendet. Die ermittelten Foliendaten finden sich in Tabelle 3. Diese Werte bilden die Bezugswerte für die Beispiele 10 - 12, in denen erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 2 zum Einsatz gelangt.

Tabelle 2

| Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von hochporösen Separatorfolien, die handelsübliche und erfindungsgemäße, sprühgetrocknete Fällungskieselsäuren enthalten. Verhältnis Kieselsäure : Polymer = 3,4 : 1 | | | | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|---|---|---|
| Beispiel Nr. | | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Fällungskieselsäure: | | Handelsprodukt HiSil®SBG | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) |
| Oelmenge | Gramm | 1655 | 1655 | 1700 | 1900 |
| Schmelzentemperatur | °C | 196 | 198 | 195 | 193 |
| Schmelzdruck | bar | 133 | 148 | 136 | 96 |
| Drehmoment | % | 53 | 51 | 50 | 44 |
| Spezifischer Durchgangswiderstand: | | | | | |
| nach 20 Minuten "soak" | mΩ in. ² /mil | 1,46 | 1,27 | 1,43 | 1,23 |
| nach 24 Stunden "soak" | mΩ in. ² /mil | 1,06 | 0,87 | 0,94 | 0,81 |
| Gesamtporosität | Vol. % | 55,1 | 58,7 | 58,8 | 58,4 |
| Aschegehalt | Gew. % | 68,1 | 68,2 | 68,0 | 67,9 |
| Mechanische Eigenschaften: | | | | | |
| Dehnung | % | 749 | 592 | 782 | 815 |
| Zugfestigkeit | N/mm ² | 4,15 | 4,79 | 4,47 | 4,47 |

Tabelle 3

| Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von hochporösen Separatorfolien, die handelsübliche und erfindungsgemäße, sprühgetrocknete Fällungskieselsäuren enthalten. Verhältnis Kieselsäure : Polymer = 4 : 1 | | | | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|---|---|---|
| Beispiel Nr. | | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Fällungskieselsäure: | | Handelsprodukt HiSil®SBG | Erfindungs- gemäße Kiesel- säure (Beispiel 2) | Erfindungs- gemäße Kiesel- säure (Beispiel 2) | Erfindungs- gemäße Kiesel- säure (Beispiel 2) |
| Oelmenge | Gramm | 1700 | 1700 | 1900 | 2100 |
| Schmelzentem- peratur | °C | 194 | 197 | 192 | 193 |
| Schmelzdruck | bar | 102 | 116 | 82 | 61 |
| Drehmoment | % | 47 | 44 | 40 | 35 |
| Spezifischer Durchgangswid- erstand: | | | | | |
| nach 20 Minuten "soak" | mΩ in. ² /mil | 1,27 | 0,92 | 0,90 | 0,83 |
| nach 24 Stunden "soak" | mΩ in. ² /mil | 0,85 | 0,64 | 0,60 | 0,57 |
| Gesamtporosität | Vol. % | 60,3 | 63,9 | 64,3 | 64,8 |
| Aschegehalt | Gew. % | 70,4 | 70,1 | 70,2 | 70,1 |
| Mechanische Eigenschaften: | | | | | |
| Dehnung | % | 722 | 759 | 750 | 702 |
| Zugfestigkeit | N/mm ² | 3,43 | 3,65 | 2,90 | 2,50 |

Tabelle 4

| Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von hochporösen Separatorfolien, die handelsübliche und erfindungsgemäße, sprühtrocknete Fällungskieselsäuren enthalten. Verhältnis Kieselsäure : Polymer = 5 : 1 | | | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|---|---|---|
| Beispiel Nr. | | 13 | 14 | 15 | 16 |
| Fällungskieselsäure: | | Handelsprodukt HiSil®SBG | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) |
| Oelmenge | Gramm | 1700 | 1700 | 1900 | 2000 |
| Schmelztemperatur | °C | 192 | 195 | 191 | 190 |
| Schmelzdruck | bar | 76 | 100 | 70 | 60 |
| Drehmoment | % | 48 | 44 | 37 | 34 |
| Spezifischer Durchgangswiderstand: | | | | | |
| nach 20 Minuten "soak" | mΩ in. ² /mil | 0,86 | 0,68 | 0,73 | 0,60 |
| nach 24 Stunden "soak" | mΩ in. ² /mil | 0,68 | 0,49 | 0,42 | 0,51 |
| Gesamtporosität | Vol. % | 63,1 | 68,7 | 70,1 | 70,4 |
| Aschegehalt | Gew. % | 73,4 | 73,1 | 73,5 | 73,0 |
| Mechanische Eigenschaften: | | | | | |
| Dehnung | % | 558 | 591 | 608 | 596 |
| Zugfestigkeit | N/mm ² | 2,20 | 2,44 | 2,18 | 2,24 |

Beispiel 10

Die Herstellung der Separatorfolie erfolgt gemäß Beispiel 9. Es wird die in Beispiel 9 eingesetzte Kieselsäure HiSil®SBG durch die erfindungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 2 ersetzt. Die Foliendaten sind in Tabelle 3 enthalten.

Beispiel 11

Es wird gemäß Beispiel 10 verfahren. Einzige Ausnahme ist die Anwendung einer Prozeßölmenge von 1900 g statt 1700 g. Die Foliendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 12

Es wird gemäß Beispiel 10 gearbeitet. Einzige Ausnahme ist die Anwendung einer weiter erhöhten Prozeßölmenge von 2100 g statt 1700 g Oel. Die Foliendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 13

Es werden Separatormischungen mit einem Kieselsäure : Polymer-Verhältnis von 5:1 hergestellt, anschließend extrudiert, extrahiert und charakterisiert.

Es wird gemäß Beispiel 5 gearbeitet. Es werden jedoch nur 150 g des dort verwendeten Polymers eingesetzt (statt

222 g). Außerdem wird eine Oelmenge von 1700 g statt 1655 g verwendet. Die ermittelten Foliendaten finden sich in Tabelle 4. Diese Werte bilden die Bezugs- und Vergleichsdaten für die Beispiele 14 - 16, in denen erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 2 zum Einsatz gelangt.

5 Beispiel 14

Die Herstellung der Separatorfolie erfolgt gemäß Beispiel 13. Es wird die in Beispiel 13 eingesetzte handelsübliche Kieselsäure HiSil®SBG durch die erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 2 ersetzt. Die bestimmten Foliendaten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

10

Beispiel 15

Es wird gemäß Beispiel 14 gearbeitet. Einzige Ausnahme ist die Anwendung einer Prozeßölmenge von 1900 g statt 1700 g. Die Foliendaten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

15

Beispiel 16

Es wird gemäß Beispiel 14 gearbeitet. Einzige Ausnahme ist die Anwendung einer Prozeßölmenge von 2000 g statt 1700 g. Die Foliendaten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

20

Die Ergebnisse gemäß Tabellen 2 - 4 zeigen:

- bei den Extrusionsdaten fällt bei allen untersuchten SiO_2 : PE-Verhältnissen und vergleichbaren Separatormischungen (gleiche Kieselsäure) die Schmelztemperatur mit steigender Oelmenge um 4 - 5 °C ab; dies gilt gleichermaßen auch für den Schmelzdruck und das besonders wichtige Drehmoment. Beim Schmelzdruck ist der Abfall mit 40 - 55 bar besonders ausgeprägt; beim Drehmoment liegt die Abnahme im Bereich von 15 - 25 %. Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Leistungssteigerung bei der Extrusion möglich ist.
- Überraschenderweise nimmt der Schmelzdruck mit steigendem Kieselsäure : Polymer-Verhältnis bei vergleichbaren Separatormischungen ab, das gilt auch für das Drehmoment.
- Das Handelsprodukt HiSil®SBG zeigt dieses Phänomen nur für die Schmelzdruckverläufe, beim Drehmomentverlauf zeigt es sich nicht.
- Im direkten Vergleich von gleichen Separatormischungen, die einerseits HiSil®SBG, andererseits erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 2 enthalten, liegen die Schmelzdrücke für HiSil®SBG-haltige Mischungen um 10 - 24 % unter dem Niveau von erfindungsgemäße Kieselsäure enthaltenden Separatormischungen; bei dem Drehmoment drehen sich die Verhältnisse um: hier liegen die erfindungsgemäße Kieselsäure enthaltenden Separatormischungen um 4 - 9 % unter solchen des Handelsproduktes.
- Bei den Foliendaten zeigen die Separatorfolien mit der erfindungsgemäßen Kieselsäure nach Beispiel 2 unter gleichen Voraussetzungen ihrer Herstellung je nach Mischungsverhältnis von SiO_2 : PE einen markant reduzierten Durchgangswiderstand von 18- 20 %. Dabei fällt der spezifische Durchgangswiderstand mit steigendem SiO_2 : PE-Verhältnis, bezogen auf HiSil®SBG-enthaltende Mischungen, ab.
- Bei allen untersuchten SiO_2 : PE-Verhältnissen und vergleichbaren Separatormischungen (erfindungsgemäße Kieselsäuren) steigt die Gesamtporosität mit steigender Oelmenge um maximal 1,7 absolute Prozentpunkte an (beim Verhältnis SiO_2 : PE = 5 : 1). Beim Verhältnis SiO_2 : PE = 4 : 1 liegt dieser Anstieg nur noch bei ca. 1 % absolut, während beim Verhältnis SiO_2 : PE = 3,4 : 1 keine Änderung erfolgt. Beim Übergang von SiO_2 : PE = 3,4 : 1 auf SiO_2 : PE = 5 : 1 wird für die erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 2 eine Porositätszunahme von 12 absoluten Prozentpunkten (+ 20 %) erreicht; dabei wird mit SiO_2 : PE-Verhältnissen von 4 : 1 und 5 : 1 ein Wertenniveau der Gesamtporosität von 65. bzw. 70 % erreicht, das den bisher höchstporösen kieselsäurehaltigen Separator am Markt, das PVC-Kieselsäure-Trennelement der Firma AMERSIL (Beispiel 17),

55

Tabelle 5:

Hochporöse PE-SiO₂-Industriebatterie-Separatoren, die erfindungsgemäße Fällungskieselsäuren im Verhältnis SiO₂ : PE = 3,4 : 1 - 5 : 1 enthalten. Im Vergleich zu handelsüblichen Kieselsäure und im Vergleich zu PVC-SiO₂-Separatoren des Handels.

| Separator | Beispiel 5 Vergleich | Beispiel 8 Vergleich | Beispiel 9 Vergleich | Beispiel 12 Erfindungs- gemäß | Beispiel 13 Vergleich | Beispiel 15 Erfindungs- gemäß | Beispiel 17 AMERSIL- Separator Vergleich | Separator gemäß Anspruch 9 |
|---|----------------------------|--|----------------------------|--|-----------------------------|--|--|-------------------------------------|
| Kieselsäure- type: Verhältnis: SiO ₂ :PE: | HiSil SBG 3,4 : 1 | Erfindungs- gem. KS n. Beispiel 2 3,4 : 1 | HiSil SBG 4 : 1 | Erfindungs- gem. KS n. Beispiel 2 4 : 1 | HiSil SBG 5 : 1 | Erfindungs- gem. KS n. Beispiel 2 5 : 1 | Unbekannt 1,1 : 1 | Fällungs- kieselsäure ≥ 4 : 1 |
| Gesamtporo- sität [%] | 55,1 | 58,4 | 60,3 | 64,8 | 63,1 | 70,1 | 63,2 | >64 |
| Aschegehalt [%] | 68,1 | 67,9 | 70,4 | 70,1 | 73,1 | 73,5 | 51,5 | >68 |
| Spezifischer Durchgangs- widerstand nach 24 Std. | | | | | | | | |
| "Soak": [mQ in.²/mill] | 1,06 | 0,81 | 0,85 | 0,57 | 0,68 | 0,42 | 0,73 | ≤0,60 |

Tabelle 6

Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von hochporösen Separatorfolien, die handelsübliche und erfindungsgemäße, sprühgetrocknete Fällungskieselsäuren enthalten. Verhältnis Kieselsäure : Polymer = 4 : 1

| Beispiel Nr. | | 9 | 18 | 19 | 17 |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---|---|-------------------------------|
| Fällungskieselsäure: | | Handelsprodukt HiSil®SBG | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 4) | Unbekannt AMERSIL (Vergleich) |
| Oelmenge | Gramm | 1700 | 1900 | 1900 | - |
| Schmelztemperatur | °C | 194 | 196 | 190 | - |
| Schmelzdruck | bar | 102 | 98 | 71 | - |
| Drehmoment | % | 47 | 47 | 38 | - |
| Spezifischer Durchgangswiderstand: | | | | | |
| nach 20 Minuten "soak" | mΩ in. ² /mil | 1,27 | 0,78 | 1,05 | 0,93 |
| nach 24 Stunden "soak" | mΩ in. ² /mil | 0,85 | 0,45 | 0,58 | 0,73 |
| Gesamtporosität | Vol. % | 60,3 | 64,9 | 65,0 | 63,2 |
| Aschegehalt | Gew. % | 70,4 | 70,8 | 70,3 | 51,5 |
| Mechanische Eigenschaften: | | | | | |
| Dehnung | % | 722 | 785 | 713 | - |
| Zugfestigkeit | N/mm ² | 3,43 | 3,36 | 2,82 | - |

übertrifft. Gerade erreicht in seinem Wertenniveau wird der Separator, wenn HiSil®SBG-haltige PE-Folien mit einem Verhältnis von SiO₂ : PE = 5 : 1 hergestellt werden.

Beispiel 17

Ein handelsüblicher PVC-Kieselsäure-Separator der Firma AMERSIL in Kehlen, Luxemburg, wurde in Hinblick auf seine Foliendaten charakterisiert. Das Ergebnis dieser Untersuchungen findet sich in Tabelle 5, letzte Spalte. Die Daten fallen somit nicht unter Anspruch 9 dieser Erfindung.

Beispiel 18

In diesem Beispiel wird die handelsübliche Kieselsäure HiSil®SBG des Beispiels 5 durch die erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 3 ersetzt. Außerdem wird in der Rezeptur des Beispiels 5 der Oelanteil von 1655 g auf 1900 g Oel erhöht. Die Foliendaten finden sich in Tabelle 6. Die so hergestellte hochporöse erfindungsgemäße Membran fällt in den Anspruch 9 dieser Anmeldung.

Beispiel 19

In diesem Beispiel wird die handelsübliche Kieselsäure HiSil®SBG des Beispiels 5 durch die erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 4 ersetzt. Außerdem wird in der Rezeptur des Beispiels 5 der Oelanteil von 1655 g auf 1900 g Oel erhöht. Die Foliendaten finden sich in Tabelle 6. Die derart hergestellte hochporöse erfindungsgemäße Membran fällt in den Anspruch 9 dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren mit hoher Struktur (DBP-Zahl wasserfrei: ≥ 275 g/100 g und BET-

Oberfläche von 100 - 130 m²/g) eignen sich auch in hervorragender Weise für die Herstellung von Kieselsäure-Polyäthylenseparatoren für Auto-Starterbatterien mit einem SiO₂ : PE-Verhältnis von 2,5 : 1 bis 3,5 : 1 und einer Separatorstärke von 0,20 - 0,25 mm. Dabei zeigt sich überraschenderweise eine merkliche Abnahme des spezifischen Durchgangswiderstandes auf Werte unter 0,60 m Ohm · inch²/mil.

Diese Aussage wird durch die Beispiele 20 und 21 belegt:

Beispiel 20

750 g Kieselsäure gemäß Beispiel 3 werden in einem Mischer (Type Vertikal-Universalmischer EM 25 der Firma Mischtechnik Industrieanlagen-GmbH, Detmold / BRD) mit 288 g Hostalen GUR X 106 (ultrahochmolekulare Polyäthylentype hoher Dichte der Firma HOECHST AG, Frankfurt a. M.) mit 45 g eines hochwirksamen Netzmittels und mit 8,4 g eines Phenolharzes bei einer Drehzahl von 120 Upm gemischt und anschließend mit einer Menge von 1.900 g Mobil Oel FBK 150 extra heavy, versetzt. Nach Zugabe der gesamten Oelmenge wird noch ½ Minute lang weiter vermischt. Hierdurch entsteht ein rieselfähiges und kontinuierlich dosierbares Pulver, das mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders (Typ ZSK 30 M 9/2 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart) mit heizbarer Flachfoliendüse von 220 mm Breite (Firma Göttfert Prüfmaschinen GmbH, Buchen) sowie mit Hilfe eines Dreiwalzenkalenders (Typ Polyfol 150 3 S der Firma Ruth Schwabenthan, Berlin) zu einer Folie von etwa 0,25 mm Dicke verarbeitet wird. Bei einer Schneckendrehzahl von 93 Upm wird ein Temperaturprofil zwischen Einzugszone des Extruders und Düse von 150 bis 200 °C gewählt. Die zwischen Extruder und Düse gemessene Schmelzentemperatur stellt sich dabei auf 191 °C ein. Am Doppelschneckenextruder lassen sich der Schmelzdruck in bar und das Drehmoment der Schnecken in % des maximal zulässigen Drehmoments als Maß für das Verarbeitungsverhalten der Mischung während der Extrusion ablesen. Aus der derart hergestellten Folie wird das Mineralöl anschließend mit Hilfe von Hexan weitgehend extrahiert, so daß eine mikroporöse Separatorfolie entsteht.

Die Messung des elektrischen Durchgangswiderstandes und der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Bruchdehnung, der von bis auf 12 - 14 % Restölgehalt extrahierten Folien wird nach Maßgabe der oben beschriebenen Methoden durchgeführt. Die an der gemäß Beispiel 20 hergestellten Folien ermittelten Meßwerte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Beispiel 21

Es wird eine Separatormischung mit einem Kieselsäure : Polymer-Verhältnis von 3 : 1 hergestellt, anschließend extrudiert und charakterisiert. Im wesentlichen wird, wie im Beispiel 20 beschrieben, gearbeitet. Es werden jedoch nur 250 g des in Beispiel 20 verwendeten Polymers eingesetzt (statt 288 g).

Tabelle 7 zeigt, daß die Senkung des spezifischen Durchgangswiderstandes beim Übergang von einem Kieselsäure : Polyäthylen-Verhältnis von 2,6 : 1 auf 3 : 1 bei äußerst niedrigem Niveau von 0,58 m Ohm · inch²/mil 7 % beträgt, wobei sich die Verarbeitungsdaten mit zunehmenden SiO₂ : PE-Verhältnis günstiger entwickelt. Die mechanisierten Daten fallen zwar etwas ab, sind aber im absolut sicheren Bereich der von den Batterieherstellern geforderten Vorgaben.

Tabelle 7

Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von hochporösen Kieselsäure-Polyäthylen-Batterieseparatoren für Auto-Starterbatterien auf Blei-Säure-Basis mit einer Filmstärke von 0,25 mm.

Variable: Kieselsäure-Polymerverhältnis (SiO_2 : PE)

| Beispiel Nr. | | 20 | 21 |
|------------------------------------|--|---|---|
| Fällungskieselsäure | | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) |
| SiO_2 : PE-Verhältnis | | 2,6 : 1 | 3,0 : 1 |
| Schmelztemperatur | °C | 191 | 189 |
| Schmelzdruck | bar | 116 | 102 |
| Drehmoment | % | 55 | 53 |
| Spezifischer Durchgangswiderstand: | | | |
| nach 20 Minuten „soak“ | $\text{m}\Omega \cdot \text{in.}/\text{mil}$ | 0,76 | 0,66 |
| nach 24 Stunden „soak“ | $\text{m}\Omega \cdot \text{in.}^2/\text{mil}$ | 0,58 | 0,54 |
| Mechanische Eigenschaften: | | | |
| Dehnung | % | 999 | 940 |
| Zugfestigkeit | N/mm^2 | 5,30 | 4,20 |

Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|------------------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m^2/g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | $\geq 275 \text{ g}/100 \text{ g}$ |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C) : | ASTM D 2414 | |
| | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 μm | | $\leq 10,0 \text{ Gew.-%}$ |
| > 150 μm | | $\leq 0,1 \text{ Gew.-%}$ |
| > 250 μm | | $\leq 0,01 \text{ Gew.-%}$ |

2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 mit einem Chloridgehalt von $\leq 100 \text{ pm Cl}$.

3. Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m ² /g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | ≥ 275 g/100 g |
| | ASTM D 2414 | |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C) | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 µm | | ≤ 10,0 Gew.-% |
| > 150 µm | | ≤ 0,1 Gew.-% |
| > 250 µm | | ≤ 0,01 Gew.-% |

nach Anspruch 1, indem man in einem Fällbehälter unter Rühren heißes Wasser von 90 - 91 °C vorlegt; handelsübliches Wasserglas mit einem Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,34:1$ ($\text{SiO}_2 = 26,8$ Gew.-%; $\text{Na}_2\text{O} = 8,0$ Gew.-%) solange hinzugibt, bis eine bestimmte Alkalizahl erreicht ist; danach unter Konstanthalten der Temperatur während der gesamten Fälldauer von 90 Minuten weiteres Wasserglas derselben Spezifikation und Schwefelsäure gleichzeitig an zwei voneinander getrennten Stellen derart hinzu gibt, daß die vorgegebene Alkalizahl eingehalten wird; danach die Fällungskieselsäuresuspension mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 8,5 innerhalb von ca. 20 Minuten ansäuert, die Zugabe der Schwefelsäure unter Rühren und bei 90 - 91 °C dreißig Minuten unterbricht, danach weiter bis pH = 4 mit konzentrierter Schwefelsäure ansäuert; danach die Fällungskieselsäure, deren Feststoffgehalt in der Suspension ca. 88 g/l aufweist, mittels einer Kammerfilterpresse abtrennt, wäscht, den erhaltenen Filterkuchen mittels Wasser und mechanischer Scherkräfte verflüssigt, mittels eines Sprühtrockners mit Zentrifugalzerstäuber trocknet und mittels einer Pendelmühle vermahlt, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Fällung eine konstante Alkalizahl im Bereich von 5 - 15, vorzugsweise von 7 einstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Sprühtrocknung mit einem Feststoffgehalt der zu versprühenden Kieselsäurespeise von 16 - 20 %, vorzugsweise von 18 %, einer Zentrifugalzerstäuberzahl von 10.000 - 12.000 Upm. und Eintrittstemperaturen der Heizgase von 700 - 750 °C sowie Austrittstemperaturen von 90 - 120 °C arbeitet.
5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle einer Pendelmühle eine Querstrommühle zur Vermahlung verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Auswaschen des mittels einer Filterpresse abgetrennten Filterkuchen mit chloridarmen Wassers (≤ 20 ppm Chlorid), vorzugsweise Deionat oder Kondensat, vornimmt, und zwar so lange, bis sich im vermahlten Endprodukt ein Chloridgehalt von ≤ 100 ppm Chlorid einstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle eines Sprühtrockners einen Spinflashrockner verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Vermahlung der spinflashgetrockneten Kieselsäure verzichtet.
9. Verwendung der Kieselsäure gemäß den Ansprüchen 1 oder 2 in Polyäthylen-Kieselsäuren-Batterieseparatoren für Industriebatterien auf Blei-Säure-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß die Separatoren eine Gesamtporosität von ≥ 64 %, einen spezifischen Durchgangswiderstand nach 24-stündiger Tränkung in 37 %iger Batteriesäure von $\leq 0,60$ m Ohm \cdot inch²/mil und einen Aschegehalt von ≥ 68 Gew. % bei einem Restölgehalt von 12 - 14 % aufweisen.
10. Verwendung der Kieselsäure gemäß den Ansprüchen 1 oder 2 in Kieselsäure-Batterieseparatoren für Starterbatterien auf Blei-Säure-Basis mit einem Kieselsäure : Polyäthylen-Verhältnis von 2,5 : 1 - 3,5 : 1, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß die 8 - 10 mil-Separatoren einen spezifischen Durchgangswiderstand von $\leq 0,60 \text{ m Ohm} \cdot \text{inch}^2/\text{mil}$ bei einem Restölgehalt von 12 - 14 % aufweisen.

5

10

15

20

25

30

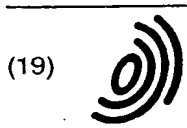
35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 755 899 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
28.05.1997 Patentblatt 1997/22

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 33/193, H01M 2/16**

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.01.1997 Patentblatt 1997/05

(21) Anmeldenummer: **96108372.2**

(22) Anmeldetag: **25.05.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT LU NL

(30) Priorität: **26.07.1995 DE 19527278**

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- **Türk, Günter, Dr.**
63457 Hanau (DE)
- **Schmidt, Gerold**
63517 Rodenbach (DE)
- **Siray, Mustafa, Dr.**
53127 Bonn (DE)
- **Meier, Karl**
53347 Alfter (DE)

(54) **Fällungskieselsäure**

(57) Fällungskieselsäure mit den folgend physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | | |
|--|----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche: | DIN 66131 | 100 - 130 m ² /g |
| DBP-Absorption (wasserfrei): | DIN 53601 | 275 g/100 g |
| | ASTM D 2414 | |
| Trocknungsverlust (2 h/105 °C): | DIN ISO 787/II | 3,5 - 5,5 Gew.-% |
| | ASTM D 280 | |
| | JIS K 5101/21 | |
| Siebrückstand mit ALPINE-Luftstrahlsieb: | | |
| > 63 µm | | 10,0 Gew.-% |
| > 150 µm | | 0,01 Gew.-% |
| > 250 µm | | 0,01 Gew.-% |
| Chloridgehalt | | 100 ppm |

wird hergestellt, indem man in einem Fällbehälter Wasser vorlegt, Wasserglas hinzugibt, bis eine Alkalizahl von 5 - 15 erreicht ist, danach weiteres Wasserglas und Schwefelsäure gleichzeitig hinzugibt, die Fällungskieselsäuresuspension mit Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 8,5 ansäuert, die Zugabe der Schwefelsäure unter Rühren unterbricht, danach weiter bis pH = 4 mit konzentrierter Schwefelsäure ansäuert, danach Fällungskieselsäure, deren Feststoffgehalt in der Suspension ca. 88 g/l aufweist, abtrennt, wäscht, den erhaltenen Filterkuchen verflüssigt, mittels eines Sprüh-trockners trocknet und vermahlt.

Die Fällungskieselsäure kann zur Herstellung von Batterieseparatoren eingesetzt werden.

EP 0 755 899 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 8372

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A | GB 2 169 129 A (PPG INDUSTRIES INC) * Ansprüche 1,2,6,10,14-16 * | 3 | C01B33/193 H01M2/16 |
| D,A | & US 4 681 750 A | | |
| A | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 26, 25.Dezember 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 216262x, Seite 36; XP002028137 * Zusammenfassung * & BR 7 606 622 A (ASFALTOS VITORIA S. A.) | | |
| D,A | --- US 3 351 495 A (D. W. LARSEN ET AL.) | | |
| D,A | --- DE 14 96 123 A (W. R. GRACE & CO.) | | |
| D,A | --- US 4 024 323 A (W. M. VERSTEEGH) | | |
| D,A | --- US 4 237 083 A (J. YOUNG ET AL.) ----- | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | C01B H01M |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | | Prüfer |
| DEN HAAG | 24.März 1997 | | Brebion, J |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)